

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-343051

(P2004-343051A)

(43) 公開日 平成16年12月2日(2004.12.2)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 51/00	HO 1 L 29/28	3K007
HO 1 B 1/12	HO 1 B 1/12	Z 5F041
HO 1 L 29/786	HO 1 L 33/00	A 5F110
HO 1 L 33/00	HO 5 B 33/14	B
HO 5 B 33/14	HO 5 B 33/22	B

審査請求 未請求 請求項の数 26 O L (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-15037 (P2004-15037)  
 (22) 出願日 平成16年1月23日 (2004.1.23)  
 (31) 優先権主張番号 03001678.6  
 (32) 優先日 平成15年1月25日 (2003.1.25)  
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 591032596  
 メルク パテント ゲゼルシャフト ミット  
 ベシュレンクテル ハフトング  
 Merck Patent Gesell  
 schaft mit beschræ  
 nkter Haftung  
 ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダ  
 ルムシュタット フランクフルター シュ  
 トラーセ 250  
 Frankfurter Str. 25  
 0, D-64293 Darmstadt  
 , Federal Republic o  
 f Germany  
 (74) 代理人 100102842  
 弁理士 葛和 清司  
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマードーパント

## (57) 【要約】

【課題】有機半導体材料に電荷キャリア移動度と電気伝導度を誘発し増加させる新しいドーピング方法、および、ドーピング剤として好適な新しい材料を得る。

【解決手段】ポリマーに結合する少なくとも1個の電子求引基を電荷キャリア移動度または電気伝導度を誘発または強化するためのドーピング剤として含むポリマー、を含む、半導体または電荷移動材料、部品またはデバイスを提供する。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ポリマーに結合する少なくとも 1 個の電子求引基を電荷キャリア移動度または電気伝導度を誘発または強化するためのドーピング剤として含むポリマー、を含むことを特徴とする、半導体または電荷移動材料、部品またはデバイス。

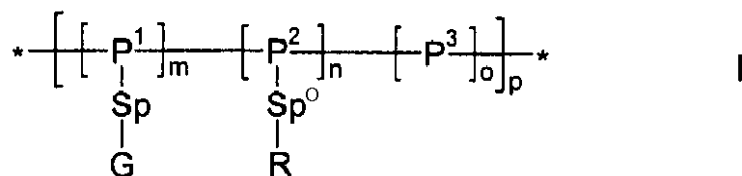
## 【請求項 2】

電子求引基が、ポリマー主鎖に共有結合的に組み込まれているか、随意的にスペーサー基を介して、ポリマー主鎖に側鎖基または側鎖の一部として共有結合していることを特徴とする、請求項 1 に記載の半導体または電荷移動材料、部品またはデバイス。

## 【請求項 3】

ドーピングポリマーが式 I

## 【化 1】



式中、

$P^{1-3}$  は、互いに独立して、ポリマー主鎖を形成する基を意味し、

$S p$  は、スペーサー基または単結合であり、

$G$  は、電子求引基であり、

$S p^0$  は、 $S p$  の意味するものの一つであり、

$R$  は、低表面エネルギーをポリマーに与える有機基であり、

$m$ 、 $n$ 、 $o$  は、互いに独立して 0 または 1 であり、各繰り返し単位 ( $[P^1(Sp-G)]_m - [P^2(Sp^0-R)]_n - [P^3]_o$ )<sub>p</sub> において  $m+n+o > 0$  であり、および少なくとも 1 つのこれらの繰り返し単位において  $m$  は 1 であり、

$p$  は、1 から 500、000 までの整数である、

から選択されることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の半導体または電荷移動材料、部品またはデバイス。

## 【請求項 4】

$p$  が 10 から 500、000 までの整数であることを特徴とする、請求項 3 に記載の半導体または電荷移動材料、部品またはデバイス。

## 【請求項 5】

$R$  が  $C_1 - C_{20}$ -フルオロアルキル、 $C_1 - C_{15}$ -パーフルオロアルキル、 $-(Si(R^0R^0O)-O)_r - R^0R^0$  および  $(CH_2CH_2O)_s$  から選択され、式中  $R^0$ 、 $R^0O$  および  $R^0R^0$  は互いに独立して H または 1 ~ 12 個の C 原子を有するアルキルであり、

$r$  は 1 ~ 15 の整数であり、

$s$  は 1 ~ 6 の整数である、

ことを特徴とする、請求項 3 に記載の半導体または電荷移動材料、部品またはデバイス。

## 【請求項 6】

ポリマー主鎖が、無水マレイン酸(コ)ポリマー、マレイミド(コ)ポリマー、ポリアクリルポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリ- -ハロアクリレート、ポリ- -シアノアクリレート、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリル、ポリメチレンマロネート、ポリメチレンマレイミド、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリホスファゼン、ポリウレタン、ポリシロキサン、ポリエポキシド、ポリビニルアルコール、ポリビニルエーテル、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリアルキレン、ポリカーボネート、ポリスチレン、およびこれらのコポリマー類を含む基から選択されることを特徴とする、請求項 2 ~ 5 のいずれかに記載の半導体または電荷移動材料、部品またはデ

10

20

30

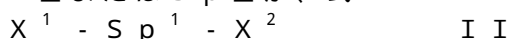
40

50

バイス。

【請求項 7】

スペーサー基または S p 基が、式 I I



式中、

S p<sup>1</sup> は、1 ~ 20 個の C 原子を有するアルキレンであり、無置換か、または F、Cl、Br、I、CN もしくは OH により単置換もしくは多置換されてもよく、さらにまた、1 または 2 個以上の隣接しない CH<sub>2</sub> 基が、各々の場合互いに独立して、O および / または S 原子が互いに直接的に連結しないものとして、-O-、-S-、-NH-、-NR<sup>0</sup>-、  
10  
-SiR<sup>0</sup>R<sup>0</sup>-、-CO-、-COO-、-OCO-、-OCO-O-、-S-C  
O-、-CO-S-、-CH=CH- もしくは -C C- により置き換えられることも可能であり、または、単結合であり、

X<sup>1</sup> および X<sup>2</sup> は、互いに独立して、-O-、-S-、-NR<sup>0</sup>-、-CO-、-COO-、  
-OCO-、-O-COO-、-CO-NR<sup>0</sup>-、-NR<sup>0</sup>-CO-、-OCH<sub>2</sub>-  
、-CH<sub>2</sub>O-、-SCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>S-、-CF<sub>2</sub>O-、-OCF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>  
S-、-SCF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CH  
=N-、-N=CH-、-N=N-、-CH=CH-、-CR<sup>0</sup>=CR<sup>0</sup>-、-CY<sup>1</sup>  
=CY<sup>2</sup>-、-C C-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH- または単結  
20  
合であり、

Y<sup>1</sup> および Y<sup>2</sup> は、互いに独立して、H、F、Cl または CN であり、そして  
R<sup>0</sup> および R<sup>0</sup> は、互いに独立して、H または 1 ~ 12 個の C 原子を有するアルキルで  
ある、

から選択されることを特徴とする、請求項 2 ~ 6 のいずれかに記載の半導体または電荷移動材料、部品またはデバイス。

【請求項 8】

スペーサー基または S p 基が、下記の式、

【化 2】

\*-アルキル-CO-NH-

I Ia

\*-アルキル-COO-

I Ib

\*-アルキル-O-

I Ic

\*-アルキル-NH-

I Id

\*-アルキル-

I Ie

\*-アルキル-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-NH-

I If

\*-アルキル-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-O-

I Ig

式中、アルキルは、1 ~ 15 個の炭素原子を有するアルキル、フルオロアルキルまたはオキサアルキル基を意味し、\* は、ポリマー主鎖に連結される側を意味する、  
から選択されることを特徴とする、請求項 7 に記載の半導体または電荷移動材料、部品またはデバイス。

【請求項 9】

電子求引基または G 基が、式 I I I

10

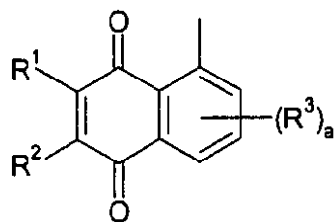
20

30

40

50

【化 2】



III

式中、

$R^1$  および  $R^2$  は、互いに独立して、H、ハロゲンまたはCNであり、

$R^3$  は、各々の存在が互いに独立して、H、ハロゲン、CN、 $NO_2$ 、 $NR^0 R^{00}$ 、または1~20個のC原子を有する直鎖状、分枝状もしくは環状のアルキルであり、無置換か、またはF、Cl、Br、I、もしくはCNにより単置換もしくは多置換され、さらにまた、1または2個以上の隣接しない $CH_2$ 基が、各々の場合互いに独立して、Oおよび/またはS原子が互いに直接的に連結しないものとして、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^0-$ 、 $-SiR^0 R^{00}-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCO-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-CH=CH-$ または $-C-C-$ により随意的に置き換えられ、

$R^0$  および  $R^{00}$  は、式IIに定義の通りであり、そして、

aは、0、1、2または3である、

から選択されることを特徴とする、請求項1~8のいずれかに記載の半導体または電荷移動材料、部品またはデバイス。

【請求項10】

電子求引基またはG基が、随意的に置換されたキノンもしくはシアノキノン、または、シアノ、ハロ、ハロアルキル、ニトロもしくはエステル基により単置換もしくは多置換された芳香族もしくは共役非芳香族基から選択されることを特徴とする、請求項1~9のいずれかに記載の半導体または電荷移動材料、部品またはデバイス。

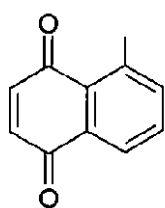
【請求項11】

電子求引基またはG基が、次の式

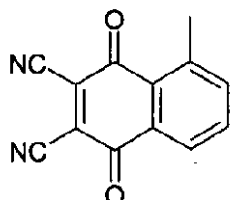
10

20

【化 4】

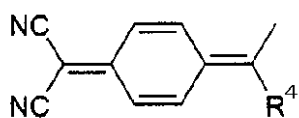


IIIa



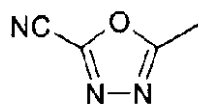
IIIb

10

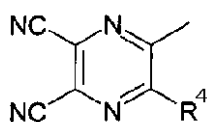


IVa

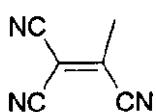
20



Va

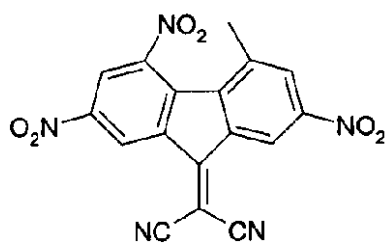


VIa



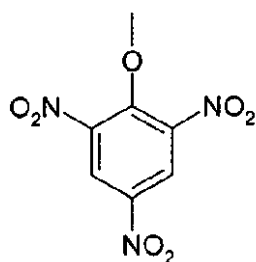
VIIa

30



VIIIa

40



IXa

式中、

50

$R^4$  は、式 I I I 中の  $R^3$  の意味するものの一つである、から選択されることを特徴とする、請求項 10 に記載の半導体または電荷移動材料、部品またはデバイス。

【請求項 12】

請求項 10 または 11 に定義の電子求引基または G 基を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 11 のいずれかに定義のポリマー。

【請求項 13】

ポリマーに低表面エネルギーを与え、随意的にスペーサー基を介してポリマー主鎖に共有結合した、少なくとも 1 つの有機基を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 11 のいずれかに定義のポリマー。

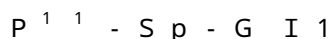
10

【請求項 14】

請求項 3 ~ 11 のいずれかに定義の式 I から選択されることを特徴とする、請求項 12 または 13 に記載のポリマー。

【請求項 15】

式 I 1

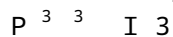
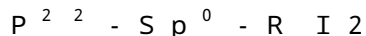


式中、Sp および G は、請求項 2 ~ 10 のいずれかに定義された通りであり、 $P^{11}$  は、請求項 2 に定義の  $P^1$  基により形成されるポリマー主鎖を形成するように反応可能な重合可能な基である、で表されるモノマー。

20

【請求項 16】

請求項 15 に記載の 1 または 2 以上のモノマーを含み、随意的に式 I 2 および / または I 3



式中、 $Sp^0$ 、R は、請求項 3 ~ 11 のいずれかに定義された通りであり、 $P^{22}$  は、請求項 2 に定義の  $P^2$  基により形成されるポリマー主鎖へと反応可能な重合可能な基であり、 $P^{33}$  は、重合により、請求項 2 に定義の  $P^3$  基により形成されるポリマー主鎖を与える、

から選択される 1 または 2 以上のモノマーを含む、重合可能な材料。

30

【請求項 17】

請求項 15 に記載のモノマーまたは請求項 16 に記載の重合可能な材料の重合により得られるポリマー。

【請求項 18】

請求項 1 ~ 17 のいずれかに定義のポリマー、モノマーまたは重合可能材料の使用であって、半導体、電気伝導体もしくは光導電体部品もしくは材料におけるドーピング剤として、光学、電気光学もしくは電子装置、電界効果トランジスタ (FET) において、集積回路部品、フラットパネルディスプレイ用途の薄膜トランジスタ (TFT) 部品、もしくは電波方式認識 (RFID) タグ部品として、有機発光ダイオード (OLED) 用途の半導体部品として、例えば電子発光ディスプレイまたは、フラットパネルディスプレイや液晶ディスプレイ用のバックライトにおける電荷移動および電子発光部品として、光起電、光導電体もしくはセンサーデバイスにおいて、バッテリーの電極材料として、および、電子写真記録などの電子写真用途における、前記使用。

40

【請求項 19】

ポリマーが、半導体マトリクス内で半導体ポリマーと共に分子的に溶解または分散したポリマーブレンドを形成するか、または、半導体材料と直接接触している別の薄膜層を形成することを特徴とする、請求項 18 に記載の使用。

【請求項 20】

1 または 2 種以上の有機半導体成分および 1 または 2 種以上のポリマードーパント成分を含み、少なくとも 1 種のポリマードーパント成分が請求項 1 ~ 14 または 17 のいずれ

50

かに定義のポリマーであることを特徴とする、改善された電荷キャリア移動度を有する有機材料。

【請求項 2 1】

半導体成分（単数または複数）およびポリマードーパント成分（単数または複数）が、随意的に他の成分と共に混合物、溶液、分散物（dispersion）またはポリマーブレンドを形成することを特徴とする、請求項 2 0 に記載の有機材料。

【請求項 2 2】

請求項 2 0 または 2 1 に記載の有機材料を含むことを特徴とする、半導体、電気伝導体、光導電体、電気光学または電子材料、部品またはデバイス。

【請求項 2 3】

少なくとも 1 つの有機半導体材料の層を含み、請求項 1 ~ 1 4 または 1 7 のいずれかに定義され前記半導体層と直接接触している少なくとも 1 つのポリマードーパントの層をさらに含むことを特徴とする、半導体、電気伝導体、光導電体、電気光学または電子材料、部品またはデバイス。

10

【請求項 2 4】

請求項 2 2 または 2 3 に記載のデバイスであって、電界効果トランジスタ（FET）、有機発光ダイオード（OLED）における電荷移動もしくは電子発光部品、光起電、光導電体もしくはセンサーデバイス、バッテリー用電極もしくはその一部、電子写真用もしくは電子写真記録用デバイス、電荷注入層、ショットキーダイオード、平坦化層、静電気防止フィルム、または伝導基盤もしくはパターンであることを特徴とする、前記デバイス。

20

【請求項 2 5】

請求項 2 2 ~ 2 4 のいずれかに記載の材料、部品またはデバイスを含むことを特徴とする、集積回路（IC）、薄膜トランジスタ（TFT）、電波方式認識（RFID）タグ、有機発光ダイオード（OLED）、電子発光ディスプレイ、バックライト、フラットパネルディスプレイ、液晶ディスプレイ、バッテリーまたはセンサー。

【請求項 2 6】

請求項 2 4 または 2 5 に記載の FET または RFID タグを含むことを特徴とする、セキュリティマーキングまたはデバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、ポリマードーパントの、電氣的伝導性、光導電性および半導体部品およびデバイスにおける使用、ならびに、ポリマードーパントとして好適な電子求引基を含む、新規のポリマーに関する。

【背景技術】

【0002】

有機半導体の分野においては、有機半導体材料の電荷キャリア移動度をアモルファスシリコンのレベル（ $0.1 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ ）（非特許文献 1 参照）に近づけることに主要な努力が傾けられている。これにより、電波方式認識（RFID）タグおよびフラットパネルディスプレイにおける薄膜トランジスタ（TFT）を含む多くの用途にとって、有機電界効果トランジスタ（OFET）が魅力的なものとなる周波数で操作されることを可能にしている。

40

【0003】

有機半導体ポリマーの一候補は、部位規則性（regioregular）ポリアルキルチオフェン（PAT）である（非特許文献 2 参照）。このポリマーは、溶液溶着法（solution deposition）によって製造可能であり、非常に規則的な形態を有し、ホッピング機構により電荷移送を促進する薄膜を形成する。

【0004】

このポリマーは、非常に有望な移動度である  $0.1 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$  を示した。非特許文献 3 参照のこと。

50

## 【0005】

この移動度の値をさらに高め、またキャリア移動度を最大化するための一つの戦略は、ポリマーをドーピングして電荷キャリアの数を増加させることである。非特許文献4に記載のように、ドーパント濃度の増加は状態の密度 (density of state) を増加させ、それによってホッピング移送 (hopping transport) の確率を増加させる。同様に、ドーパント濃度の増加により電荷移動度の増加が期待できる。

## 【0006】

上記の文献はまた、バルク伝導度は単位体積当たりの移動可能な電荷キャリアの数に比例することを示している。しかしながら、このことによる実際的な結果は、O F E T のオン/オフ率はドーピング濃度の増加と共に低下し、究極的には一つの値 (value of unity) となることである。 10

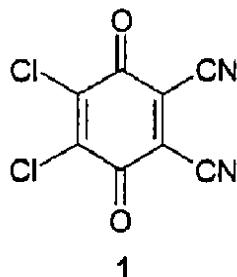
## 【0007】

この問題を回避するために、新しいトランジスタ構造および様式が提案され (非特許文献5参照)、これは電極と半導体の間のショットキーバリアを利用している。このデザインを使用してポリマーを十分にドーピングでき、低いオン/オフ率の問題に煩わされることなく高い移動度を得ることが可能である。

## 【0008】

半導体をドーピングする簡単な方法は、電子の少ない有機ドーパント、例えばジクロロジシアノ-ベンゾキノン (D D Q) (1) を、製造前のポリマーの処方に加えて、ポリマーマトリクス内に組み込むことである。D D Q は、従来技術では効果的な電子求引性機能を有する酸化ドーパントの小分子として知られており、例えばキノリンおよびシアノ基などである (非特許文献6参照)。 20

## 【化1】



30

【非特許文献1】H. E. Katz, Z. Bao and S. L Gilat, *Acc. Chem. Res.*, 2001, 34, 5, 359.

【非特許文献2】Z. Bao et al., *Appl. Phys. Lett.* 1997, 78, 2184.

【非特許文献3】H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Becgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig & D. M. de Leeuw "Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers" *Nature* 401 685 (1999).

【非特許文献4】A. R. Brown, D. M. De Leeuw, E. E. Havinga and A. Pomp in "A Universal Relation between conductivity and field effect mobility in doped amorphous organic semiconductors", *Synth. Met.* 68, 65-70 (1994). 40

【非特許文献5】Lloyd, G. C. R.; Sedghi, N.; Raja, M.; DiLucrezia, R.; Higgins, S.; Eccleston, W. "Increasing the carrier mobility in P3HT by doping for use in schottky barrier TFTs", *Materials Research Society Symposium Proceedings* (2002), 708 (Organic Optoelectronic Materials, Processing and Devices), 429-434.

【非特許文献6】C. P. Jarrett, R. H. Friend, A. R. Brown, D. M DeLeeuw, in "Field effect measurements in doped conjugated polymer films: Assessment of charge carrier mobilities", *J Appl. Phys.* 77(12) 6289 (1995).

## 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

50



## 【0009】

これらの小分子ドーパントの主要な問題点は、それらが移動することができ、ポリマーフィルムを通して拡散し、または表面から昇華することである。これらの効果は作動中のOFE Tデバイスの性能に有害な結果をもたらし、時間依存移動性および高いオフ電流を導く可能性がある。

## 【0010】

本発明の目的の一つは、有機半導体材料にその電荷キャリア移動度と電気伝導度を誘発し増加させる新しいドーピング方法を提供することである。本発明の他の目的は、ドーピング剤として好適な新しい材料を提供することである。

## 【0011】

本発明の他の目的は、新しいドーピング材料に対し、特に半導体、電気伝導体または光導電体部品または材料における、および光学、電気光学または電子デバイスにおける、有効な使用を提供することである。

本発明の他の目的は、下記の記載により当業者には直ちに明らかである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0012】

本発明者らは、これらの目的が、ポリマードーパント (polymeric dopant)、特に側鎖に電子求引基を含むポリマーを、有機半導体または電荷移動材料においてドーピング剤として使用することにより、達成可能であることを見出した。本発明者らはさらに、キノンに基づく側鎖を含むポリマーが特にポリマードーパントとして有用であることを見出した。

## 【0013】

本発明は、ポリマーに結合する少なくとも1個の電子求引基を半導体材料における電荷キャリア移動度または電気伝導性を誘発または強化するためのドーピング剤として含むポリマー、を含むことを特徴とする、半導体または電荷移動材料、部品またはデバイスに関する。

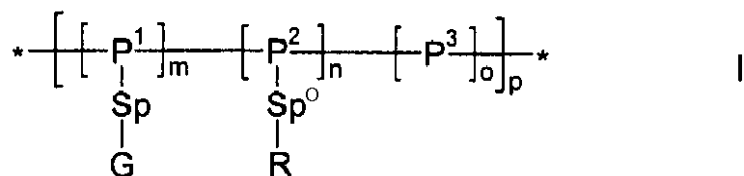
## 【0014】

本発明はさらに、電子求引基が、ポリマー主鎖に共有結合的に組み込まれているか、随意的にスペーサー基を介して、ポリマー主鎖に側鎖基または側鎖の一部として共有結合していることを特徴とする、半導体または電荷移動材料、部品またはデバイスに関する。

## 【0015】

本発明はさらに、ポリマードーパントが式 I

## 【化 2】



式中、

$P^1 - 3$  は、互いに独立して、ポリマー主鎖を形成する基を意味し、

$Sp$  は、スペーサー基または単結合であり、

## 【0016】

$G$  は、電子求引基であり、

$Sp^0$  は、 $Sp$  の意味するものの一つであり、

$R$  は、低表面エネルギーをポリマーに与える有機基であり、

$m$ 、 $n$ 、 $o$  は、互いに独立して0または1であり、各繰り返し単位 ( $[P^1 (Sp - G)]_m - [P^2 (Sp^0 - R)]_n - [P^3]_o$ ) $_p$  において  $m + n + o > 0$  であり、および少なくとも1つのこれらの繰り返し単位において  $m$  は1であり、

$p$  は、1から500,000までの整数である、

10

20

30

40

50

で表されるものから選択される、半導体または電荷移動材料、部品またはデバイスに関する。

**【0017】**

本発明はさらに、随意的にスペーサー基を介して、ポリマー主鎖に共有結合している少なくとも1つの電子求引基を含む新規のポリマーに関し、ここで、

- 前記電子求引基が、随意的に置換されたキノンもしくはシアノキノン、または、シアノ、ハロ、ハロアルキル、ニトロもしくはエステル基により単置換もしくは多置換された芳香族もしくは共役非芳香族基から選択され、および/または、

- 前記ポリマーが、該ポリマーに低表面エネルギーを与え、随意的にスペーサー基を介して、ポリマー主鎖に共有結合している少なくとも1つの有機基を含む、  
前記ポリマーに関する。

10

**【0018】**

本発明はさらに、式 I、  
式中、

- 電子求引基 G は、随意的に置換されたキノンもしくはシアノキノン、または、シアノ、ハロ、ハロアルキル、ニトロもしくはエステル基により単置換もしくは多置換された芳香族もしくは共役非芳香族基から選択され、および/または、

- 少なくとも1つの繰り返し単位において n は 1、および/または、少なくとも1つの繰り返し単位において o は 1 である、

で表される新規のポリマーに関する。

20

**【0019】**

本発明はさらに、本明細書に記載のポリマー、モノマーまたは重合可能材料の使用であって、半導体、電気伝導体または光導電体部品または材料におけるドーピング剤として、光学、電気光学または電子デバイス、電界効果トランジスタ (FET) における、集積回路部品、フラットパネルディスプレイ用途の薄膜トランジスタ (TFT) 部品、または電波方式認識 (RFID) タグ部品として、有機ダイオードとして、有機発光ダイオード (OLED) 用途の半導体部品として、例えば電子発光ディスプレイまたはフラットパネルディスプレイや液晶ディスプレイのバックライトにおける電荷移動および電子発光部品として、光起電、光導電体またはセンサーデバイスにおいて、バッテリーの電極材料として、および、電子写真記録などの電子写真用途における、前記使用に関する。

30

**【0020】**

本発明はさらに、上記のドーピング剤としてのポリマーの使用に関し、ここで、ポリマードーパントが、半導体マトリクス内で分子的に溶解または分散したポリマーブレンドを形成するか、または、半導体材料と直接接触している薄膜層を形成する、前記使用に関する。

**【0021】**

本発明はさらに、1または2以上の有機半導体成分および1または2以上のポリマードーパント成分を含むことを特徴とする、改善された電荷キャリア移動度を有する有機材料であって、ここで、少なくとも1つのポリマードーパント成分が本明細書に記載のポリマーであり、好ましくは、半導体成分 (単数または複数) およびポリマードーパント成分 (単数または複数) が、随意的にさらなる成分と共に混合物、溶液、分散物またはポリマーブレンドを形成する、前記有機材料に関する。

40

**【0022】**

本発明はさらに、上に定義の有機材料を含むことを特徴とする、半導体、電気伝導体、光導電体、電気光学または電子材料、部品またはデバイスに関する。

**【0023】**

本発明はさらに、少なくとも1つの有機半導体材料の層を含み、前記半導体層に直接接触する、本明細書に記載の少なくとも1つのポリマードーパント層をさらに含むことを特徴とする、半導体、電気伝導体、光導電体、電気光学または電子材料、部品またはデバイスに関する。

50

## 【 0 0 2 4 】

本発明はさらに、電界効果トランジスタ ( F E T )、有機発光ダイオード ( O L E D ) における電荷移動もしくは電子発光部品、光起電、光導電体もしくはセンサーデバイス、バッテリー用電極もしくはその一部、電子写真用もしくは電子写真記録用デバイス、電荷注入層、ショットキーダイオード、平坦化層、静電気防止フィルム、または伝導基盤もしくはパターンであることを特徴とする、上述の半導体、電気伝導体、光導電体、電気光学または電子デバイスに関する。

## 【 0 0 2 5 】

本発明はさらに、本明細書中に記載の部品またはデバイスを含むことを特徴とする、集積回路 ( I C )、薄膜トランジスタ ( T F T )、電波方式認識 ( R F I D ) タグ、有機発光ダイオード ( O L E D )、電子発光ディスプレイ、バックライト、フラットパネルディスプレイ、液晶ディスプレイ、バッテリーまたはセンサーに関する。

10

本発明はさらに、本明細書中に記載の F E T または R F I D タグを含むことを特徴とする、セキュリティマーキング ( security marking ) またはデバイスに関する。

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 2 6 】

本発明記載のポリマーは、例えば F E T などの半導体部品またはデバイスにおける半導体材料用のドーパントとして特に好適である。

## 【 0 0 2 7 】

例えば F E T デバイスにおける電荷移動が主として半導体 / 絶縁体の境界面において生じるため、半導体ポリマーの表面のみをドーピングすれば十分であり、高い移動度を達成できる。これは、ドーパントの非常に薄い層を半導体表面に被覆することにより達成できる。このアプローチのさらなる利点は、バルク伝導度が一定に保たれることである。

20

## 【 0 0 2 8 】

しかし、モル質量の低い種をドーパントとして使用する場合、本アプローチに付随する問題は、ドーパントがトランジスタ構造を通り抜けて拡散し、または表面から昇華し得ることであり、どちらの場合にも表面効果を低下させ、潜在的に形態を破壊し、したがって移動度を障害する。この問題は、本発明によりドーパントをポリマー成分として固定し、拡散または昇華をなくすことで回避される。これは、ドーパント、好ましくは酸化ドーパントを不動のポリマーの側鎖として組み込むことにより達成される。該ポリマーはさらに、O F E T デバイスにおいて、半導体層にブレンドとして、または半導体と絶縁体の間に別の薄い層として、組み込むことができる。

30

## 【 発明を実施するための最良の形態 】

## 【 0 0 2 9 】

本発明記載のドーパント基を含むポリマーは、例えば、半導体と絶縁体の間のトランジスタ構造内に位置されるのが好ましい。

## 【 0 0 3 0 】

ポリマードーパントは、デバイスの溶液処理に適合するように選択するのが好ましく、もしブレンドが所望であれば半導体と同じ溶媒に溶解可能であるか、または、別の薄膜が所望であれば半導体に対して直交溶解性 ( orthogonal solubility ) を有するものである

40

## 【 0 0 3 1 】

本発明のポリマーにおいては、複数の繰り返しの場合の繰り返し単位 (  $[ P^1 ( S p - G ) ]_m - [ P^2 ( S p^0 - R ) ]_n - [ P^3 ]_p$  ) は互いに独立して式 I で表されるものから選択することができ、そのためポリマーが、同一または異なる繰り返し単位を含む。したがってポリマーは、ホモポリマーおよび規則的もしくはランダムなコポリマーを含み、例えば、

- 統計的にランダムなコポリマー、例えばモノマー配列が  $- P^1 - P^2 - P^1 - P^1 - P^3 - P^2 - P^1 - P^3 -$  など、または

- 交互のコポリマー、例えばモノマー配列が  $- P^1 - P^2 - P^1 - P^2$  もしくは  $P^1 - P$

50

$P^2 - P^3 - P^1 - P^2 - P^3$  - など、または  
 - ブロックコポリマー、例えばモノマー配列が  $- P^1 - P^1 - P^1 - P^2 - P^2 - P^2 - P^3 - P^3 - P^3$  - など、  
 (ここで  $- Sp - G$  および  $- Sp^0 - R$  の基は簡単化のために示していない)、および、  
 これらと他のポリマーのブレンドを含む。

【0032】

さらに好ましいのは、1または2以上の繰り返し単位 ( $[ P^1 ( Sp - G ) ]_m - [ P^2 ( Sp^0 - R ) ]_n - [ P^3 ]_o$ )<sub>p</sub> において  $m = 1$  および  $n = o = 0$  であるものを含むポリマーであり、より好ましくは、かかる繰り返し単位のみからなるポリマーである。

さらに好ましいのは、1または2以上の繰り返し単位 ( $[ P^1 ( Sp - G ) ]_m - [ P^2 ( Sp^0 - R ) ]_n - [ P^3 ]_o$ )<sub>p</sub> において  $m = n = 1$  および  $o = 0$  であるものを含むポリマーであり、より好ましくは、かかる繰り返し単位のみからなるポリマーである。

【0033】

さらに好ましいのは、1または2以上の繰り返し単位 ( $[ P^1 ( Sp - G ) ]_m - [ P^2 ( Sp^0 - R ) ]_n - [ P^3 ]_o$ )<sub>p</sub> において  $m = o = 1$  および  $n = 0$  であるものを含むポリマーであり、より好ましくは、かかる繰り返し単位のみからなるポリマーである。

さらに好ましいのは、1または2以上の繰り返し単位 ( $[ P^1 ( Sp - G ) ]_m - [ P^2 ( Sp^0 - R ) ]_n - [ P^3 ]_o$ )<sub>p</sub> において  $m = n = o = 1$  であるものを含むポリマーであり、より好ましくは、かかる繰り返し単位のみからなるポリマーである。

【0034】

ポリマー主鎖については、原則として当業者に既知の全てのポリマーが使用可能である。特に好ましいのは、一定の柔軟性および溶解性を有するポリマー鎖である。これらは直線状、分枝状または環状のポリマー鎖であってよい。

【0035】

好ましい主鎖は、無水マレイン酸(コ)ポリマー、マレイミド(コ)ポリマー、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリ- -ハロアクリレート、ポリ- -シアノアクリレート、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリル、マロン酸ポリメチレン、ポリメチレンマレイミド、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリホスファゼン、ポリウレタン、ポリシロキサン、ポリエポキシド、ポリビニルアルコール、ポリビニルエーテル、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリアルキレン、ポリカーボネート、ポリスチレンおよびこれらのコポリマー、またはこれらと他のポリマーとのブレンドを含む群から選択される。

【0036】

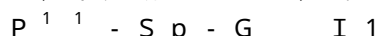
ポリマー主鎖を形成する  $P^1 - P^3$  基は、好ましくは、例えばアニオン性、カチオン性もしくはラジカル性の重合などの鎖成長反応(chain-growth reaction)を介して、または、重付加もしくは重縮合などの段階成長反応(step-growth reaction)を介して反応し上述の好ましい基のポリマー主鎖を形成することができる基から選択される。 $P^1 - P^3$  基は、同一でも異なってもよい。

【0037】

式Iの側鎖ポリマーの場合、 $Sp - G$  および/またはR基を既に有しているモノマーおよび/またはオリゴマーは、開環重合およびメタセシズ(methathesis)重合を含む、例えば遊離基もしくはイオンの重合などの鎖成長反応、または重縮合もしくは重付加などの段階成長反応により重合することもできる。

【0038】

したがって、本発明はさらに、式I1



式中、 $Sp$  および  $G$  は式Iで定義された通りであり、 $P^1$  は、 $P^1$  基により形成されるポリマー主鎖を形成する反応可能な重合可能な基である、で表されるモノマーに関する。

【0039】

10

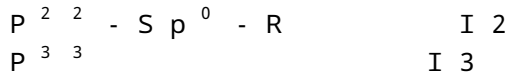
20

30

40

50

本発明はさらに、1または2以上の式I 1のモノマーおよび、随意的に、1または2以上の、式I 2および/またはI 3



式中、 $Sp^0$ 、Rは式Iで定義された通りであり、 $P^{2,2}$ は、 $P^2$ 基により形成されるポリマー主鎖へと反応可能な重合可能な基であり、 $P^{3,3}$ は、重合により、 $P^3$ 基により形成されるポリマー主鎖を与えるモノマーである、を含む重合可能な材料に関する。

【0040】

本発明はさらに、式I 1のモノマーの重合、または1もしくは2以上の式Iのモノマーおよび随意的に1もしくは2以上の式I 2のモノマーを含む重合可能な材料の重合によって得られるポリマーに関する。

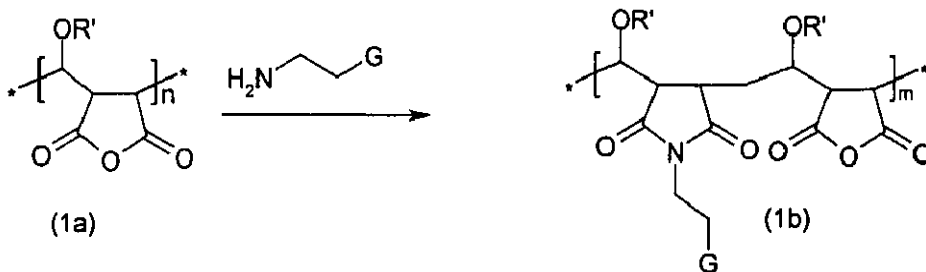
【0041】

代替的に、 $Sp - G$ または $Sp^0 - R$ 基を、 $P^1$ 基および随意的に $P^2$ 基により形成される主鎖である、既に存在するポリマー鎖、または、上記の好ましい基の主鎖に、いわゆるポリマー類似 (polymer analogous) またはグラフト反応によって付加することもできる。

【0042】

ポリマー類似またはグラフト反応により形成されるポリマーの場合は、 $P^3$ 基はまた、不完全なグラフト反応による $P^1$ もしくは $P^2$ 基の非反応形態を意味し得る。例えば、下記のポリマー (1b)

【化3】



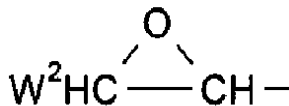
式中、R'は、1~20個のC原子を有するアルキルまたはアルコキシである、が、G基を無水マレイン酸ポリマー主鎖 (1a) とグラフト反応させて調製された場合、無水マレイン酸単位の一部は無反応のままであってもよく、その結果、置換されたマレイミド単位 ( $P^1$  に対応) と無置換の無水マレイン酸単位 ( $P^3$  に対応) との混合物を含むコポリマーを得る。

【0043】

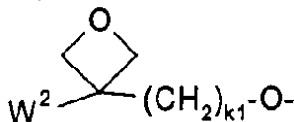
重合可能な  $P^{1,1}$  および  $P^{2,2}$  基は、好ましくは、以下から選択される：



【化4】



【化5】



、 $CH_2 = CW^2 - (O)_{k1} -$ 、 $CH_3 - CH = CH - O -$ 、 $(CH_2 = CH)_2 CH - OCO -$ 、 $(CH_2 = CH)_2 CH - O -$ 、 $(CH_2 = CH - CH_2)_2 CH - OCO$

-、 $(CH_2 = CH - CH_2)_2 N -$ 、 $HO - CW^2 W^3 -$ 、 $HS - CW^2 W^3 -$ 、 $- H W^2 N -$ 、 $HO - CW^2 W^3 - NH -$ 、 $CH_2 = CW^1 - CO - NH -$ 、 $CH_2 = CH - (COO -)_{k_1} - Phe - (O)_{k_2} -$ 、 $Phe - CH = CH -$ 、 $HOOC -$ 、 $OCN -$ 、および $W^4 W^5 W^6 Si -$ 、であって、式中、

$W^1$  は、 $H$ 、 $Cl$ 、 $CN$ 、1～5個のC原子を有するフェニルまたはアルキルであり、特に $H$ 、 $Cl$ または $CH_3$ であり、

$W^2$  および $W^3$  は、互いに独立して、 $H$ または1～5個のC原子を有するアルキルであり、特にメチル、エチルまたは $n$ -プロピルであり、

$W^4$ 、 $W^5$  および $W^6$  は、互いに独立して、 $Cl$ 、1～5個のC原子を有するオキサアルキルまたはアキサカルボニルアルキルであり、

$Phe$  は、1,4-フェニレンであり、

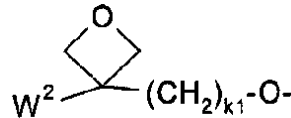
$k_1$  および $k_2$  は、互いに独立して、0または1である。

【0044】

特に好ましい重合可能な基は、

$CH_3 = CH - COO -$ 、 $CH_2 = C(CH_3) - COO -$ 、 $CH_2 = CH -$ 、 $CH_2 = CH - O -$ 、 $(CH_2 = CH)_2 CH - OCO -$ 、 $(CH_2 = CH)_2 CH - O -$ 、および

【化6】



である。

アクリレートおよびメタアクリレート基が特に好ましい。

【0045】

式I1およびI2のモノマーを含む重合可能な混合物およびコポリマーの場合、重合可能な $P^{11}$ および $P^{22}$ 基は、同一または異なってもよい。重合可能な $P^{11}$ および $P^{22}$ 基が同一である混合物およびコポリマーが特に好ましい。

【0046】

$P^{33}$  は、 $P^3$  基により形成されるポリマー主鎖へと反応可能な、または、 $P^{11}$  および/または $P^{22}$  を有するコポリマーへと反応可能なモノマーであって、そのためポリマー鎖を延長できるのが好ましい。好適な、または好ましいモノマー $P^{33}$  の例は、ビニルエーテル、スチレン、アルキルアクリレートおよびアルキルメタクリレート、ビニルピロリドン、ビニルアセテートおよびマレイン酸誘導体を含む。さらに好ましいのは、式 $P^{33}$  ' - R'' で表されるものから選択されるモノマー $P^{33}$  であり、式中 $P^{33}$  ' は上記の $P^{11}$  および $P^{22}$  の好ましい意味を有するものであり、R'' はHまたは1～20個のC原子を有するアルキルである。

【0047】

本発明記載のポリマー、または式Iで表されるポリマーにおいては、繰り返し単位またはp基の数は、好ましくは少なくとも5個、特に好ましくは少なくとも10個であり、しかし、3～15個のモノマーユニットを含むオリゴマーもまた可能である。特に好ましいのはポリマーであり、特に、繰り返し単位またはpの数が10～500,000個である式Iのポリマーが好ましい。

【0048】

さらに好ましいのは式Iで表されるポリマーであって、式中、少なくとも1つの繰り返し単位nは1であり、Rは本明細書中に定義の通りであり、好ましくは、 $C_1 - C_{20}$  -フルオロアルキル、 $C_1 - C_{15}$  -パーフルオロアルキル、 $-(Si(R^0 R^{00}))_r - O$  ) $_r - R^{000}$  および $(CH_2 CH_2 O)_s$  から選択され、式中、 $R^0$ 、 $R^{00}$  および $R^{000}$  は互いに独立してHまたは1～12個のC原子を有するアルキルであり、

10

20

30

40

50

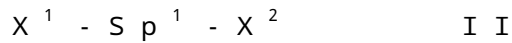
r は 1 ~ 15 の整数であり、  
s は 1 ~ 6 の整数である。

## 【0049】

式 I のスペーサー基または Sp 基については、原則として当業者にこの目的で知られている全ての基を使用することができる。

## 【0050】

好ましいスペーサー基は、式 I I



式中、

Sp<sup>1</sup> は、1 ~ 20 個の C 原子を有するアルキレンであり、無置換か、または F、Cl、Br、I、CN もしくは OH により単置換もしくは多置換されてもよく、さらにまた、1 または 2 個以上の隣接しない CH<sub>2</sub> 基が、各々の場合互いに独立して、O および / または S 原子が互いに直接的に連結しないものとして、-O-、-S-、-NH-、-NR<sup>0</sup>-、-SiR<sup>0</sup>R<sup>0</sup>-、-CO-、-COO-、-OCO-、-OCO-O-、-S-CO-、-CO-S-、-CH=CH- もしくは -C=C- により置き換えられることも可能であり、または、単結合であり、

## 【0051】

X<sup>1</sup> および X<sup>2</sup> は、互いに独立して、-O-、-S-、-NR<sup>0</sup>-、-CO-、-COO-、-OCO-、-O-COO-、-CO-NR<sup>0</sup>-、-NR<sup>0</sup>-CO-、-OCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-、-SCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>S-、-CF<sub>2</sub>O-、-OCF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>S-、-SCF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CH=N-、-N=CH-、-N=N-、-CH=CH-、-CR<sup>0</sup>=CR<sup>0</sup>-、-CY<sup>1</sup>=CY<sup>2</sup>-、-C=C-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH- または単結合であり、

Y<sup>1</sup> および Y<sup>2</sup> は、互いに独立して、H、F、Cl または CN であり、そして

R<sup>0</sup> および R<sup>0</sup> は、互いに独立して、H または 1 ~ 12 個の C 原子を有するアルキルである、

から選択される。

## 【0052】

典型的な Sp<sup>1</sup> 基は、例えば、-(CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub>-、-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>u</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- または -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- または -(SiR<sup>0</sup>R<sup>0</sup>-O)<sub>t</sub>- であって、式中、t は 2 ~ 12 の整数であり、u は 1 ~ 3 の整数であり、R<sup>0</sup> および R<sup>0</sup> は、上記の意味を有する。

## 【0053】

好ましい Sp<sup>1</sup> 基は、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、ノニレン、デシレン、ウンデシレン、ドデシレン、オクタデシレン、エチレンオキシエチレン、メチレンオキシブチレン、エチレン-チオエチレン、エチレン-N-メチルイミノエチレン、1-メチルアルキレン、エテニレン、プロペニレンおよびブテニレンである。

## 【0054】

X<sup>1</sup> および X<sup>2</sup> は、好ましくは -O-、-S-、-NR<sup>0</sup>-、-CO-、-COO-、-OCO-、-O-COO-、-CO-NR<sup>0</sup>-、-NR<sup>0</sup>-CO- および単結合であり、特に -CO-、-NR<sup>0</sup>-CO-、-CO-NR<sup>0</sup>- および単結合が好ましい。

## 【0055】

特に好ましいスペーサー基は、次の式、

10

20

30

40

## 【化 7】

*-アルキル-CO-NH-	IIa	
*-アルキル-COO-	IIb	
*-アルキル-O-	IIc	
*-アルキル-NH-	II d	10
*-アルキル-	IIe	
*-アルキル-CH(OH)-CH <sub>2</sub> -NH-	II f	
*-アルキル-CH(OH)-CH <sub>2</sub> -O-	II g	

式中、アルキルは、1～15個の炭素原子を有するアルキル、フルオロアルキルまたはオキサアルキル基を意味し、\*は、ポリマー主鎖に連結される側を意味する、

20

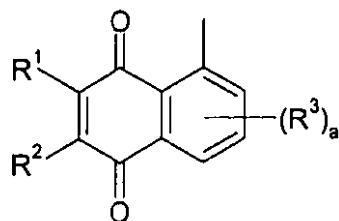
## 【0056】

電子求引基またはG基は、随意的に置換されたキノンもしくはシアノキノン、または、シアノ、ハロ、ハロアルキル、ニトロもしくはエステル基によって単置換もしくは多置換された芳香族もしくは共役非芳香族基から選択されたものが、好適であり好ましい。

## 【0057】

特に好ましくは、電子求引基は式 I I I

## 【化 8】



III

30

式中、

R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は、互いに独立して、H、ハロゲンまたはCNであり、

R<sup>3</sup> は、各々の存在が互いに独立して、H、ハロゲン、CN、NO<sub>2</sub>、NR<sup>0</sup>R<sup>0</sup>、または、1～20個のC原子を有する直鎖状、分枝状もしくは環状のアルキルであり、無置換か、またはF、Cl、Br、IもしくはCNにより単置換もしくは多置換され、さらに

40

また、1または2個以上の隣接しないCH<sub>2</sub>基が、各々の場合互いに独立して、Oおよび

/またはS原子が互いに直接的に連結しないものとして、-O-、-S-、-NH-、-

NR<sup>0</sup>-、-SiR<sup>0</sup>R<sup>0</sup>-、-CO-、-COO-、-OCO-、-OCO-O-、

-SO<sub>2</sub>-、-S-CO-、-CO-S-、-CH=CH-または-C-C-により随意的

に置き換えられ、

R<sup>0</sup> および R<sup>0</sup> は、式 I I に定義の通りであり、そして、

a は、0、1、2または3である、

から選択される。

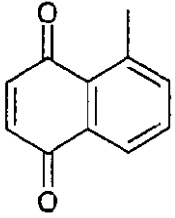
## 【0058】

特に好ましい電子求引基は以下の式

50



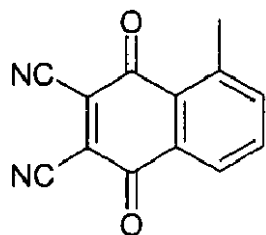
【化 9】



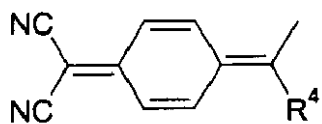
【 0 0 5 9 】

IIIa

【化 1 0】

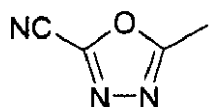


IIIb

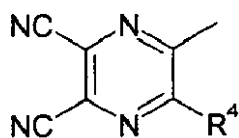


IVa

10

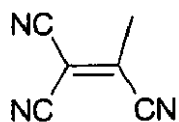


Va

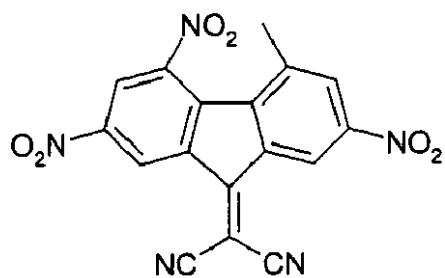


VIa

20

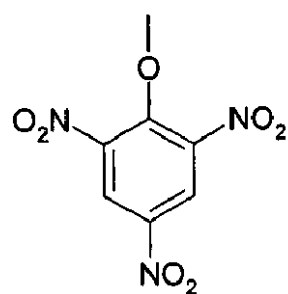


VIIa



VIIIa

30



IXa

40

式中、

R<sup>4</sup> は、式 III 中の R<sup>3</sup> の意味するものの一つである、  
から選択される。

【0060】

式 I の R 基は、ポリマードーパントにさらに低い表面エネルギーを与えるか、またはポ 50

リマーの実際の表面エネルギーを半導体のそれより低くするよう、したがって、ポリマードーパント-半導体ブレンドの大気境界を優先的に分離するようデザインされた有機部分である。したがって、R基は界面活性剤として作用すべきであり、好ましくは界面活性基から選択される。

【0061】

Rは好ましくは、1~20個のC原子を有する直鎖状、分枝状または環状のアルキルであり、無置換か、またはF、Cl、Br、IもしくはCNにより、単置換もしくは多置換されてもよく、さらにまた、1または2個以上の隣接しないCH<sub>2</sub>基が、各々の場合で互いに独立して、Oおよび/またはS原子が互いに直接的に連結しないものとして、-O-、-S-、-NH-、-NR<sup>0</sup>-、-SiR<sup>0</sup>R<sup>0</sup><sup>0</sup>-、-CO-、-COO-、-OCO-、-OCO-O-、-SO<sub>2</sub>-、-S-CO-、-CO-S-、-CH=CH-または-C-C-により随意的に置き換えられてもよい。

10

【0062】

特に好ましくは、Rは、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-フルオロアルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>-パーフルオロアルキル、-(Si(R<sup>0</sup>R<sup>0</sup><sup>0</sup>)-O)<sub>r</sub>-R<sup>0</sup><sup>0</sup><sup>0</sup>および(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>s</sub>から選択され、式中、

R<sup>0</sup>、R<sup>0</sup><sup>0</sup>およびR<sup>0</sup><sup>0</sup><sup>0</sup>は互いに独立してHまたは1~12個のC原子を有するアルキルであり、

rは1~15の整数であり、

sは1~6の整数である。

20

【0063】

本明細書中の式において、RおよびR<sup>1-4</sup>のうちの一つがアルキルまたはアルコキシ基、すなわち、末端のCH<sub>2</sub>基が-O-によって置き換えられている場合は、直鎖状または分枝状である。好ましいのは直鎖状で、2~8個の炭素原子を有し、したがって好ましくは、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペントキシ、ヘキシロキシ、ヘプトキシまたはオクトキシ、さらに、メチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ノノキシ、デコキシ、ウンデコキシ、ドデコキシ、トリデコキシまたはテトラデコキシなどがその例である。

【0064】

オキサアルキル、すなわち、一つのCH<sub>2</sub>基が-O-によって置き換えられているものでは、好ましくは直鎖2-オキサプロピル(=メトキシメチル)、2-(=エトキシメチル)または3-オキサブチル(=2-メトキシエチル)、2-、3-または4-オキサペンチル、2-、3-、4-または5-オキサヘキシル、2-、3-、4-、5-または6-オキサヘプチル、2-、3-、4-、5-、6-または7-オキサオクチル、2-、3-、4-、5-、6-、7-または8-オキサノニル、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-または9-オキサデシルなどが例である。

30

【0065】

フルオロアルキルまたはフッ化アルキルもしくはアルコキシは、好ましくは直鎖(O)C<sub>i</sub>F<sub>2i+1</sub>であり、式中iは、1~20の整数であり、特に1~15の整数であり、特に好ましくは、(O)CF<sub>3</sub>、(O)C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、(O)C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>、(O)C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>、(O)C<sub>5</sub>F<sub>11</sub>、(O)C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>、(O)C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>または(O)C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>である。

40

ハロゲンは、F、BrまたはClが好ましい。

【0066】

ポリマードーパントは、それ自体既知であり、文献(例えば、Odian, Principles of Polymerization, McGraw-Hill, New Yorkなどの標準のもの)に記載され、重合反応またはポリマー類似反応などの方法により、より正確には既知で反応に好適な反応条件下で調製可能である。それ自体既知の変異体(variant)もまた使用されるが、ここには詳細は記されない。ポリマードーパントを調製する幾つかの好ましい方法が下に記載される。

【0067】

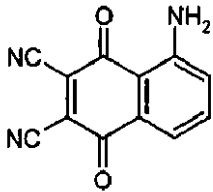
50

非界面活性タイプのポリマードーパント((a)-(c))および界面活性タイプのポリマードーパント(d)の両者を得るための、官能基化カルボン酸(a)、イソシアネート(b)またはエポキシ(c、d)側鎖およびポリメタクリレートに基づく、鎖成長反応を介した合成ルートの一例をスキーム1に示す。

【0068】

スキーム1:

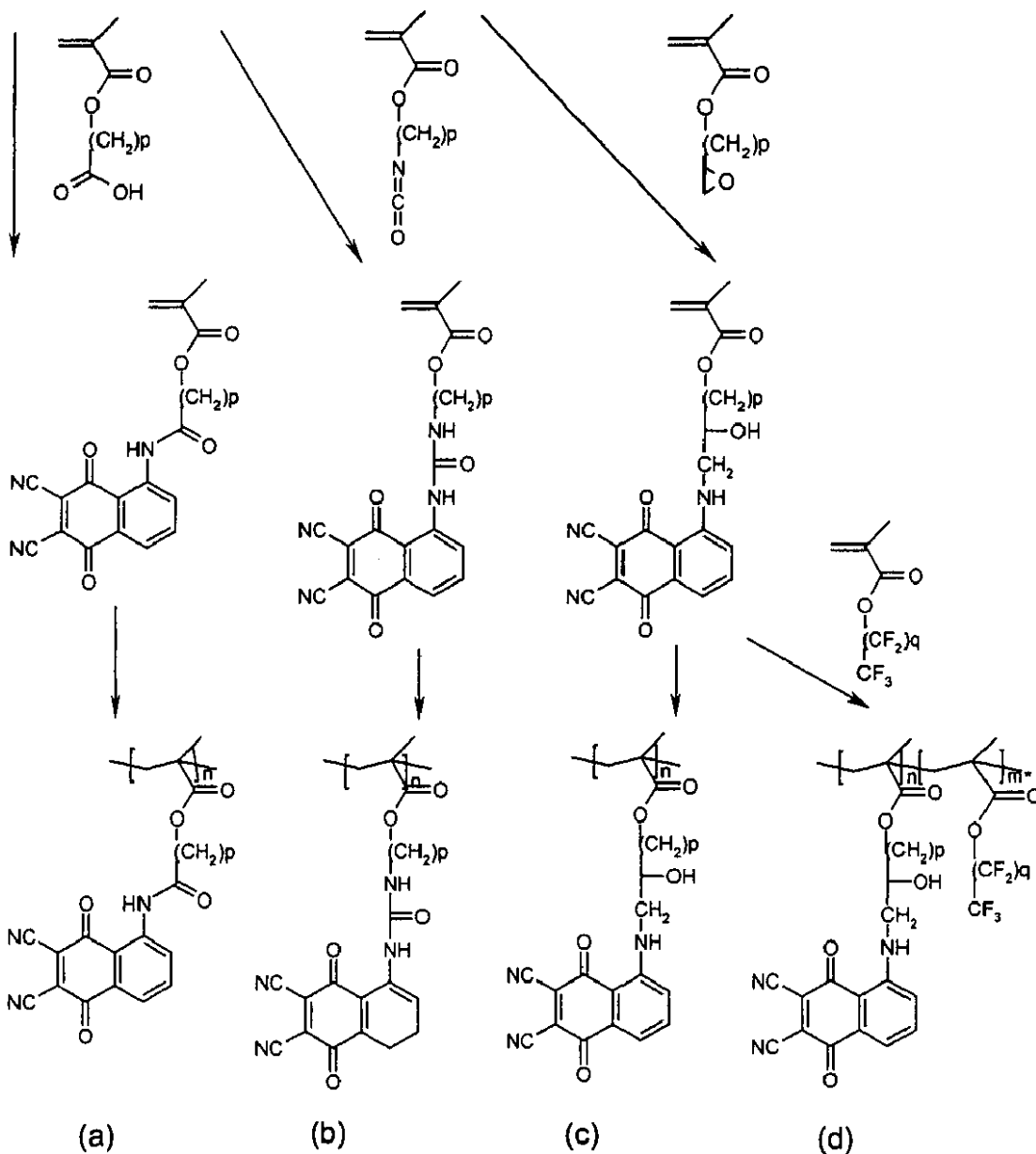
【化11】



10

【0069】

【化12】



20

30

40

【0070】

他のアプローチは、下のスキーム2に示すように、初めのキノンを、さらに求核アミン

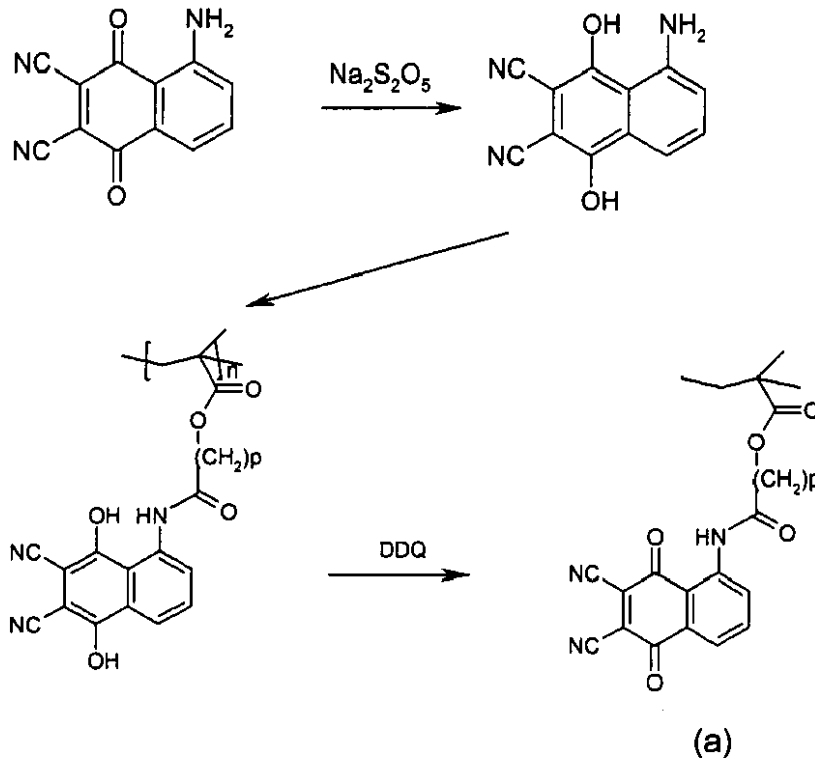
50

を有するヒドロキノンへ還元することである。同じ合成ステップをたどって、ヒドロキノン  
をポリマーに組み込む。ポリマーに結合したヒドロキノンは、強い酸化剤、例えば D D  
Q との反応により、活性キノンに酸化することができる。

【 0 0 7 1 】

スキーム 2 :

【 化 1 3 】



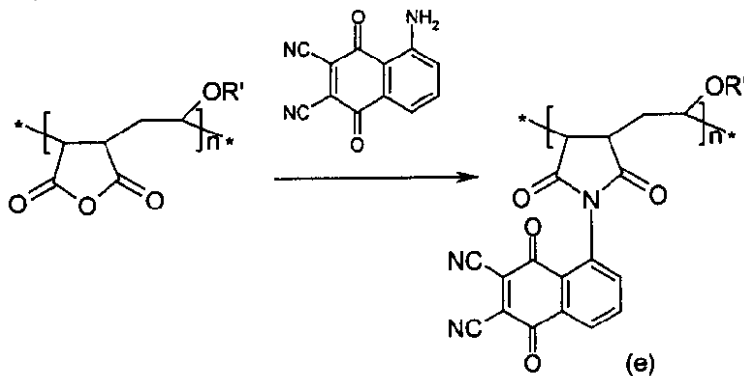
【 0 0 7 2 】

ポリメチレンマレイミドに基づく、ポリマー類似反応を介した非界面活性タイプのポリ  
マードーパント ( e ) への合成ルートをスキーム 3 に示す。

【 0 0 7 3 】

スキーム 3 :

【 化 1 4 】



式中、R' は 1 ~ 2 0 個の C 原子を有するアルキルまたはアルコキシである。

【 0 0 7 4 】

重合反応は、式 I 1 の 1 つのモノマー、または 2 もしくは 3 以上の式 I 1 のモノマーお  
よび随意的に式 I 2 のモノマーを含む混合物の被覆層の、そのまま ( in-situ ) 重合して  
行うのが好ましく、例えば、混合して ( in bulk ) または好適な溶媒中で、好ましくは本  
発明の半導体材料を含む電子または光学デバイスの製造中に行う。

【 0 0 7 5 】

10

20

30

40

50

重合反応は、モノマーを熱または化学線にさらすことにより開始することができる。化学線とは、例えばUV光、IR光もしくは可視光線などの光で照射すること、X線もしくはガンマ線照射、またはイオンもしくは電子などの高エネルギー粒子による照射を意味する。重合反応は、非吸収波長のUV照射により行うのが好ましい。化学線の源としては、例えば、単一UVランプまたはUVランプのセットが使用できる。高出力のランプを使用した場合、硬化時間は短縮できる。化学線の他の可能な源はレーザーであり、たとえば、UVレーザー、IRレーザーまたは可視光線レーザーなどである。

**【0076】**

重合反応は、化学線の波長において吸収する重合開始剤の存在下で行うのが好ましい。例えば、UV光による重合の場合、UV照射下で分解し、重合反応を開始させる遊離ラジカルまたはイオンを生成する光重合開始剤を用いることができる。重合可能な材料をアクリレートまたはメタクリエート基と共に硬化させる場合には、ラジカル光重合開始剤を用いるのが好ましく、重合可能な材料をビニル、エポキシドおよびオキセタン基と共に硬化させる場合には、カチオン性光重合開始剤を用いるのが好ましい。熱された場合に分解して重合反応を開始させる遊離ラジカルまたはイオンを生成する重合開始剤を用いることも可能である。ラジカル重合のための光重合開始剤としては、例えば、市場で入手可能なイルガキュア651、イルガキュア184、ダロキュア1173またはダロキュア4205（全て、Ciba Geigy AG）を用いることができ、カチオン性光重合の場合には、市場で入手可能なUVI6974（ユニオンカーバイド）を用いることができる。

10

**【0077】**

重合可能な材料は、付加的に1または2種以上の他の好適な成分、例えば、触媒、増感剤、安定剤、阻害剤、連鎖移動剤、共反応モノマー、界面活性化合物、潤滑剤、湿潤剤、拡散剤、疎水剤（hydrophobing agent）、接着剤、流れ改良剤、消泡剤、脱気装置、希釈剤、反応性希釈剤、補助剤、着色剤、染料または色素などを含むこともできる。

20

**【0078】**

ポリマードープアントの薄層を半導体表面上に形成することは、異なるいくつかの方法により達成できる。

本発明の第一の態様においては、ポリマードープアントまたはポリマードープアントの溶液は半導体層の上に直接調合され（dispensed）、溶媒が存在する場合は溶媒が揮発して、薄層が形成される。

30

**【0079】**

この方法を用いて、少なくとも1つの有機半導体材料の層および、上述の本発明記載の少なくとも1つのポリマードープアントをさらに含む有機複数層を形成することができ、該有機複数層は、好ましくは式Iまたはその好ましい従属式から選択され、前記半導体層に直接接触している。かかる複数層は、本発明の他の対象である。

**【0080】**

本発明の第二の好ましい態様においては、1または2以上の半導体ポリマーおよび1または2以上のドーパントポリマーを含む配合物が、好ましくは好適な溶媒に溶解されて調製され、ここで該ドーパントポリマーが該半導体ポリマーより低い表面エネルギーを示すようデザインされている。フィルムを形成するためにこの配合物を調合すると、前記ドーパントポリマーは界面活性剤のように振るまい、熱力学の法則により表面へ移動させられる。

40

**【0081】**

この方法は、1枚の層の形成を可能とするため、また半導体層およびドーピング層を調製する余分なステップを避けることができるため、特に有効である。低表面エネルギーを確実にするため、ドーパントポリマーはドーピング成分および低エネルギー成分、例えば、フッ化またはシロキサン官能性を含むのが好ましい。かかるポリマーの例は、式Iのコポリマーであり、式中 $n > 0$ であり、Gはドーピング成分を表し、Rは低エネルギー成分を表す。

**【0082】**

50

この方法を用いることにより、改良された電荷キャリア移動度を有し、1または2種以上の有機半導体部品および1または2以上のポリマードーパント成分を含む有機材料であって、少なくとも1種のポリマードーパントが本明細書に記載の本発明によるポリマーであり、好ましくはドーピング成分および低エネルギー成分を含むコポリマー、特に好ましくは式Iまたはその好ましい従属式から選択されたものである、前記有機材料を形成することができる。

**【0083】**

かかる有機材料は、本発明の他の対象である。特に好ましいのは、半導体およびポリマードーパント成分が、随意的に他の成分と共に、混合物、溶液、分散物またはポリマーブレンドを形成する、有機材料である。

10

**【0084】**

本発明の他の対象は、改良された電荷キャリア移動度を有する有機材料の1枚のフィルムまたは層であって、上述の1または2種以上の有機半導体成分および1または2種以上のポリマードーパント成分を含み、該ポリマードーパント成分が主として前記フィルムまたは層の表面に存在する、前記フィルムまたは層である。

**【0085】**

本発明の他の対象は、かかる有機材料またはフィルムを含む、半導体、電気伝導体、光導電体、電気光学または電子材料、部品またはデバイスである。

**【0086】**

フィルムは溶液から、既知の技術、例えば、スピンコーティング、ディップコーティング、スプレーコーティング、ドクターブレードイング、および、全てのタイプのグラビアコーティング (gravure coating)、インクジェット、スタンピングおよびスクリーン印刷を含む印刷技術を用いて、形成することができる。

20

**【0087】**

全ての一般の有機半導体材料は、半導体ホストの好適な候補であり、限定はされないが以下を含む：ポリアルキルチオフェン、ポリチオフェン、ポリフルオレン、ポリフェニルアミン、およびそのコポリマー、さらに、ペンタセンなどの小分子、他のポリアセン、および他の融合環状化合物。

**【産業上の利用可能性】****【0088】**

半導体および本発明記載のポリマードーパント材料の組合せは、限定するものではないが例えば以下の用途において、有機「金属」として用いることができる：有機発光ダイオード用途における電荷注入層およびITO平坦化層、フラットパネルディスプレイおよびタッチスクリーンにおけるフィルム、プリント基板およびコンデンサなどの電子的用途における静電気防止フィルム、プリント導電基板、パターンもしくは管 (tract)。

30

**【0089】**

さらに、本発明のポリマードーパントは、光学、電子および半導体材料のドーパントとして、特に電界効果トランジスタ (FET) における電荷移動材料として、光起電またはセンサー材料として、電子写真記録材料として、および他の半導体用途として有用である。有機半導体材料がゲート - 誘電体およびドレインおよびソース電極の間のフィルムとして配置されているかかるFETは、一般に、例えばUS 5,892,244、WO 00/79617、US 5,998,804に公開されており、背景および従来技術の章に引用の参考文献および下に挙げた参考文献に記載されている。本発明記載の化合物の可溶性の特徴を利用した低コスト生産および大きな表面の処理可能性などの利点のため、これらFETの好適な用途は、集積回路、TFTディスプレイ、およびセキュリティ用途などである。

40

**【0090】**

セキュリティ用途においては、半導体材料を有する電界効果トランジスタおよび他のデバイス、例えばトランジスタまたはダイオードは、IDタグまたはセキュリティマーキングとして使用することにより、銀行券、クレジットカードもしくはIDカード、ナショナルID書類、ライセンス、または切手、切符、株式、小切手等貨幣価値のある任意のもの

50

など、貴重な書類を認証し、その偽造を防ぐことができる。

【0091】

代替的に、本発明のポリマーは、有機発光デバイスまたはダイオード（O L E D）において、例えば、ディスプレイ用途または例えば液晶ディスプレイのバックライトにおいて、ドーパントとして使用することができる。一般のO L E Dは、多層構造により作製されている。発光層は、一般に、1または2以上の電子移動および/またはホール移動層の間に挟まれている。電圧をかけることにより、電荷キャリアとしての電子およびホールは、発光層の方向に移動し、そこでそれらの再結合が、励起および発光層に含まれるルモホー（lumophor）ユニットの発光を誘導する。本発明の材料は、その電気的および/または光学的特性に応じて、1または2以上の電荷移動層および/または発光層に使用することができる。O L E Dに使用される好適なモノマー、オリゴマー、およびポリマー化合物または材料の、選択、特徴づけ、およびプロセッシングについては当業者に一般に知られており、例えば、Meerholz, Synthetic Materials, 111-112, 2000, 31-34, Alcalá, J. Appl. Phys., 88, 2000, 7124-7128およびこれに引用されている文献を参照されたい。



## フロントページの続き

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード(参考)
H 0 5 B 33/22	H 0 5 B 33/22 D H 0 1 L 29/78 6 1 8 B	
(72)発明者 イアン・マックローチ ドイツ連邦共和国	デー - 6 4 2 9 3	ダルムシュタット フランクフルター シュトラーセ 2 5 0
(72)発明者 マーティン・ヒューニー ドイツ連邦共和国	デー - 6 4 2 9 3	ダルムシュタット フランクフルター シュトラーセ 2 5 0
(72)発明者 マーク・ジャイルズ ドイツ連邦共和国	デー - 6 4 2 9 3	ダルムシュタット フランクフルター シュトラーセ 2 5 0
(72)発明者 マキシム・シュクノフ ドイツ連邦共和国	デー - 6 4 2 9 3	ダルムシュタット フランクフルター シュトラーセ 2 5 0
(72)発明者 スティーブン・ティアニー ドイツ連邦共和国	デー - 6 4 2 9 3	ダルムシュタット フランクフルター シュトラーセ 2 5 0
(72)発明者 クレア・ベイリー ドイツ連邦共和国	デー - 6 4 2 9 3	ダルムシュタット フランクフルター シュトラーセ 2 5 0
F ターム(参考)	3K007 DA01 DB03 5F041 CA45 FF01 5F110 AA01 BB01 GG05 GG37 GG42	